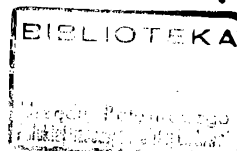


Warszawa, 24 listopada 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C 096 45/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 20593.

Kl. 22 a, ~~z~~ 45/16

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób otrzymywania barwników azowych, zawierających chrom.

Zgłoszono 30 stycznia 1933 r.

Udzielono 10 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 20 lutego 1932 r. (Szwajcaria).

Wykryto, że można wytwarzać barwniki, zawierające chrom, z barwników *o*-oksyazowych, otrzymywanych przez sprzęganie dwuazowanych kwasów *o*-oksyaminonaftaleno-sulfonowych z naftolami, jeżeli na wymienione barwniki *o*-oksyazowe podziałać, w znany sposób, środkami, oddającymi chrom, w środowisku obojętnym lub kwaśnym i chromowanie zakończyć przy odczynie alkalicznym bez wydzielania produktów pośrednich, zawierających chrom.

W patentach Nr 19321 i 19322 opisano również sposoby wytwarzania barwników azowych, zawierających chrom; sposoby te polegają na tem, że barwniki azowe z dwuazowanych kwasów 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowych i naftolów (patent Nr

19321) lub mieszaniny barwników azowych, zawierających chrom, które zawierają co najmniej jeden barwnik azowy z dwuazowanych kwasów 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowych i naftolów (patent Nr. 19322), traktuje się w obecności określonych ilości związków metali alkalicznych względnie jonów metali alkalicznych, które nie wysalają barwnika, ani nie wpływają ujemnie na właściwości farbiarskie produktu, związkami, oddającymi chrom, poczem roztwory reakcyjne, ewentualnie po przesączeniu, odparowuje się najkorzystniej w próżni.

W obu tych sposobach traktowanie środkami, oddającymi chrom, przebiega w jednym zabiegu. Sposób niniejszy jest oparty na spostrzeżeniu, że z tych samych barw-

ników azowych można otrzymać barwniki azowe, zawierające chrom, o innych właściwościach, jeżeli chromowanie przeprowadzić nie w jednym zabiegu, lecz w dwóch zabiegach, a mianowicie w ten sposób, że w pierwszym zabiegu chromuje się w środowisku obojętnym lub kwaśnym, w drugim zaś zabiegu chromowanie kończy się bez wydzielania produktów pośrednich, zawierających chrom, przy odczynie alkalicznym.

Traktowanie środkami, oddającymi chrom, można uskutecznić według sposobu niniejszego bez stosowania ciśnienia lub pod ciśnieniem, w obecności dodatków lub bez nich, jak np. nieorganicznych lub organicznych soli potasowców, nieorganicznych lub organicznych kwasów, w obojętnym lub kwaśnym środowisku.

Zakończenie procesu chromowania może się odbywać również bez stosowania ciśnienia lub pod ciśnieniem, jak i w obecności dodatków np. nieorganicznych i organicznych soli potasowców, lub bez nich.

Jako środki, oddające chrom, nadają się np. chlorek-, fluorek-, siarczan-, siarczyn-, octan-, mrówczan-, szczawian-, benzenosulfonian chromu i t. d. lub mieszaniny tych środków.

Sposób niniejszy nadaje się zwłaszcza do barwników, otrzymywanych z dwuazowanych kwasów 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowych i naftolów, jak np. β -naftolu; otrzymuje się przytem barwniki, dające przy barwieniu błękit marynarski, które, w przeciwieństwie do znanych dotychczas barwników tej grupy, dających przy barwieniu podobne odcienie, są bardzo odporne i dają zabarwienia równomierne.

Dzięki niniejszemu sposobowi udało się bardzo tanie, barwiące na niebiesko, znane jako trwałe, barwniki chromo-cyjaninowe przeprowadzić w tanie związki chromowe, dające przy barwieniu błękit marynarski, co zapomocą znanych metod chromowania było niemożliwe do osiągnięcia.

Związki chromowe, otrzymywane we-

dług sposobu niniejszego, odznaczają się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie; można je stosować do barwienia wszelkiego rodzaju materiałów, jak wełny, obciążonego i nieobciążonego jedwabiu, bawełny, skóry, jedwabiu sztucznego, pochodzącego z regenerowanego błonnika, estrów i eterów błonnikowych, lakierów, wytwarzanych na podstawie z błonnika, lub z naturalnej lub sztucznej żywicy, albo jako pigmenty lub farby do druku. Barwią one na najrozmaitsze odcienie i zabarwienia te są bardzo trwałe.

Przykład I. 41,6 części wagowych barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu (soli sodowej), rozpuszcza się w 1000 częściach wagowych gorącej wody, dodaje 105 części wagowych fluorku chromowego, odpowiadających 8,0 częściom wagowym Cr_2O_3 , jak również 6,8 części wagowych mrówczanu sodowego i gotuje w ciągu 4 — 5 godzin. Nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 10 części wagowych cukru oraz 100 części wagowych ługu potasowego (40%-ego) i utrzymuje mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia przez dalsze 2 godziny, najkorzystniej odparowując ją umiarkowanie, poczem roztwór, zawierający około 800 części objętościowych, zubożętnia się 10%-ym zimnym kwasem solnym i wysala. Po odsączeniu osadu i wysuszeniu otrzymuje się związek chromowy jako niebiesko-czarny proszek, barwiący wełnę w kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie błękitne o bardzo dobrej odporności.

Przykład II. 41,6 części wagowych barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu (soli sodowej) zadaje się, po rozpuszczeniu w 1000 częściach wagowych wody, 110 częściami wagowymi zasadowego siarczanu chromowego ($Cr_2(SO_4)_2 \cdot OH_2$), odpowiadającymi 8,3 czę-

ściom wagowym Cr_2O_3 , jak również 6,8 częściami wagowymi mrówczanu sodowego i gotuje w ciągu 6 godzin. Nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 10 części wagowych cukru i 100 części wagowych 40%-ego ługu potasowego, gotuje się dalej w ciągu 2 — 3 godzin, poczem po przesączeniu przezroczystego roztworu zobojętnia się go zimnym 10%-ym kwasem solnym i wysala. Po wysuszeniu powstałego osadu otrzymuje się związek chromowy jako łatworozpuszczalny niebieskoczarny proszek, barwiący wełnę w kąpeli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie niebieskie o bardzo dobrej odporności.

Przykład III. 41,6 części wagowych barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, zadaje się, po rozpuszczeniu w 800 częściach wagowych gotującej się wody, 58 częściami wagowymi roztworu octanu chromowego (14%-ego), odpowiadającymi 8,1 częściom wagowym Cr_2O_3 , i gotuje w ciągu 2 godzin. Następnie, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 10 części wagowych cukru, jak również 100 części wag. 40%-ego ługu potasowego i utrzymuje mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia przez dalsze 2 — 3 godziny. Po przesączeniu przezroczysty roztwór zadaje się 200 częściami wagowymi soli kuchennej i wydziela związek chromowy przez zobojętnienie 10%-ym kwasem solnym. Otrzymany barwnik rozpuszcza się w wodzie, w rozcieńczonym roztworze soli, w rozcieńczonym ługu sodowym, barwiąc roztwór na kolor niebiesko-fioletowy, w rozcieńczonym zaś kwasie octowym i stężonym kwasie siarkowym dając roztwory niebieskie.

Przykład IV. 41,6 części wagowych barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, rozpuszcza się w 800 czę-

ściach wagowych wrzącej wody. Następnie dodaje się 19,6 części wagowych mrówczanu chromowego, odpowiadających 8,1 częściom wagowym Cr_2O_3 , jak również 40,8 części wagowych krystalicznego octanu sodowego i gotuje w ciągu 6 godzin pod chłodnicą zwrotną. Wówczas, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 10 części wagowych cukru oraz 100 części wagowych ługu sodowego (30%-ego) i mieszaninę reakcyjną utrzymuje w stanie wrzenia przez dalsze 2 godziny, poczem odsącza od nieznacznej ilości składników nierozpuszczonych i po dodaniu 200 części wagowych soli kuchennej zobojętnia zimnym 10%-wym kwasem solnym. Wydziela się barwnik, który po wysuszeniu staje się niebiesko-czarnym proszkiem, łatworozpuszczalnym w wodzie; z kąpeli, zakwaszonej kwasem siarkowym, barwi on wełnę na odcienie niebieskie o doskonałej odporności.

Przykład V. 41,6 części wagowych barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, rozpuszcza się w 800 częściach wagowych wrzącej wody, dodaje 19,6 części wagowych mrówczanu chromowego (41,3%-ego), odpowiadających 8,1 częściom wagowym Cr_2O_3 i gotuje w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 10 części wagowych cukru. Powstałą zielonkawo-szarą zawiesinę rozpuszcza się, dodając 100 części wagowych 40%-ego ługu potasowego, i gotuje dalej przez 2 — 3 godziny. Po przesączeniu przezroczysty roztwór zadaje się 200 częściami wagowymi soli kuchennej i wydziela związek chromowy przez zobojętnienie roztworu 10%-ym zimnym kwasem solnym. Po wysuszeniu stanowi on niebieskoczarny proszek, łatworozpuszczalny w wodzie. Barwi on wełnę w kąpeli, słabo zakwaszonej kwasem siarko-

wym, na odcienie niebieskie, które po wywołaniu są bardzo odporne, zwłaszcza na tarcie.

Przykład VI. 41,6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, rozpuszcza się w 800 częściach wagowych wody, poczem bez wydzielania wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 13 części wagowych ługu sodowego (30%-ego) i 10 części wagowych cukru. Następnie mieszaninę tę zadaje roztworem mrówczanu chromowego, wytworzonym z 7,8 części wagowych Cr_2O_3 , 14 części wagowych kwasu mrówkowego (85%-ego) i 3,1 części wagowych krystalicznego kwasu szczawiowego, i gotuje pod chłodnicą zwrotną, aż do zniknięcia barwnika wyjściowego. Wówczas dodaje się 80 części wagowych ługu sodowego (30%-ego) i utrzymuje we wrzeniu przez dalsze 2 godziny, poczem zadaje się 4 częściami wagowymi kwasu szczawiowego i zobojętnia 10%-ym kwasem solnym. Po krótkim gotowaniu przesącza się i przezroczysty przesącz odparowuje w próżni do sucha. Łatworozpuszczalny związek chromowy, otrzymany w ten sposób, rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym, barwiąc go na kolor fioletowoniebieski. Barwi on wełnę w kąpieli kwaśnej równomiernie na odcienie błękitu marynarskiego o doskonałej odporności.

Przykład VII. 20,8 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, zawieszają się w 500 częściach wagowych wody, zadaje 6,6 częściami wagowymi ługu sodowego (30%-ego), następnie roztworem mrówczanu chromowego, wytworzonym z 3,9 części wagowych Cr_2O_3 w postaci świeżo osadzonej pasty, i 16 częściami wagowymi kwasu chlorooctowego. Mieszaninę tę gotuje się pod chłodnicą zwrotną, aż zniknie wszystkiej materjał wyj-

ściowy, poczem, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 55 części wagowych ługu sodowego (30%-ego) i 2,5 części wagowych cukru. Po dwugodzinnem gotowaniu zobojętnia się 10%-ym kwasem solnym, przesącza i przesącz odparowuje w próżni do sucha. Otrzymany związek chromowy barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dobrej odporności.

Przykład VIII. 41,6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, zarabia się 800 częściami wagowymi wody, dodaje 13,3 części wagowych ługu sodowego (30%-go) jak również 19 części wagowych mrówczanu chromowego, odpowiadających 7,8 częściom wagowym Cr_2O_3 , i gotuje pod chłodnicą zwrotną, aż zniknie wszystkiej materjał wyjściowy. Następnie mieszaninę reakcyjną alkalizuje się, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, 100 częściami wagowymi ługu sodowego (30%-ego) i po dodaniu 5 części wagowych cukru ogrzewa przez 2 — 3 godziny w temperaturze 85 — 90°C, przesącza, przesącz zobojętnia 10%-ym kwasem solnym i wysala. Po wysuszeniu powstałego osadu otrzymuje się związek chromowy w postaci fioletowoczarneho proszku. Barwi on wełnę w kąpieli kwaśnej na odcienie błękitu marynarskiego o doskonałej odporności.

Przykład IX. 41,6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, rozpuszcza się w 800 częściach wagowych wody, dodając 13,3 części wagowych ługu sodowego (30%-ego), poczem zadaje roztworem mrówczanu chromowego, zawierającym 7,8 części wagowych Cr_2O_3 , 9,3 części wagowych krystalicznego kwasu szczawiowego oraz 9,0 części wagowych kwasu mrówkowego

(85% -ego) i gotuje pod chłodnicą zwrotną, aż wejdzie do reakcji wszystek materiał wyjściowy. Wówczas, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, zadaje się mieszaninę reakcyjną 5 częściami wagowymi cukru i 110 częściami wagowymi ługu sodowego (30% -ego) i ogrzewa na kąpieli wodnej przez 3 godziny. Po zobojętnieniu 10% -ym kwasem solnym odsącza się od nieznacznego osadu i przesącz odparowuje w próżni do sucha. Otrzymany barwnik rozpuszcza się w rozcieńczonych alkaliach, barwiąc je na niebiesko, i barwi wełnę w kąpieli kwaśnej na odcienie błękitu marynarskiego o doskonałej odporności.

Przykład X. 20,8 części wagowych barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, rozpuszcza się w 400 częściach wagowych wody, dodając 6,6 części wagowych ługu sodowego (30% -ego), zadaje mrówczanem chromowym w ilości, odpowiadającej 8,0 częściom wagowym Cr_2O_3 , i gotuje pod chłodnicą zwrotną, aż z materiału wyjściowego powstanie związek chromowy. Wówczas, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 55 części wagowych ługu sodowego (30% -ego) i gotuje dalej przez 2 — 3 godziny. Następnie zobojętnia się 10% -ym kwasem solnym i, po odsączeniu od nierozpuszczonych składników, odparowuje w próżni do sucha. Otrzymuje się niebieskoczarńny proszek, który barwi wełnę w kąpieli kwaśnej na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dobrej odporności.

Przykład XI. 39,4 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, zarabia się 700 częściami wagowymi wody, zadaje mrówczanem chromowym, odpowiadającym 7,8 częściom wagowym Cr_2O_3 , i gotuje, pod chłodnicą zwrotną, aż do zniknięcia mate-

riału wyjściowego, co następuje po upływie około 1 — 2 godzin. Nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 110 części wagowych ługu sodowego (30% -ego), gotuje przez 2 godziny, zadaje 3 częściami kwasu szczawiowego i niezbędną do zobojętnienia ilością 10% -ego kwasu solnego, przesącza i odparowuje przesącz w próżni do sucha. Otrzymany związek chromowy barwi wełnę w kąpieli kwaśnej na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dobrej odporności.

Przykład XII. 46,1 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, zawieszają się w 1000 częściach wagowych wody, zadaje 1 część wagową 30% -ego ługu sodowego, 6,8 częściami wagowymi mrówczanu sodowego, jak również roztworem mrówczanu chromowego w ilości, odpowiadającej 8,36 częściom wagowym Cr_2O_3 , i gotuje, pod chłodnicą zwrotną, przez 2½ godziny. Następnie, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, dodaje się 110 części wagowych 30% -ego ługu sodowego i gotuje dalej przez 3 godziny.

Po ochłodzeniu do 50 — 60°C zobojętnia się mieszaninę reakcyjną 10% -ym kwasem solnym, odsącza od wodorotlenku chromowego, wydzielonego w nieznacznym ilości, zakwasza nieznacznie ilością kwasu mrówkowego do odczynu słabo kwaśnego przy próbie na lakmus i odparowuje w próżni do sucha.

Otrzymany związek chromowy, łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem czarnofioletowym, daje na wełnie w kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym, np. mrówkowym, i kwasem siarkowym, czarne odcienie o doskonałej odporności.

Przykład XIII. 46,1 części wagowych barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -

naftolu zarabia się 1000 częściami wagowymi wody, zadaje roztworem fluorku chromowego w ilości, odpowiadającej 24,5 częściom wagowym Cr_2O_3 , jak również 100 częściami wagowymi proszku szklanego i gotuje, mieszając dokładnie, w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie, nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, alkalizuje się mieszaninę reakcyjną 180 częściami wagowymi 30%-ego ługu sodowego i gotuje w ciągu dalszych 3 godzin. Czarnofioletowy roztwór zobojętnia się następnie 10%-ym kwasem solnym w temperaturze 50 — 60°C, odsącza od proszku szklanego i wodorotlenku chromowego, i ewentualnie po odparowaniu w próżni, w przybliżeniu do połowy pierwotnej objętości, wysala.

Wyciśnięty i wysuszony związek chromowy rozpuszcza się łatwo w wodzie, barwiąc ją na kolor czarnofioletowy, i barwi wełnę w kąpeli, zakwaszonej kwasem organicznym, np. mrówkowym, i kwasem siarkowym, na czarne odcienie o doskonałej odporności.

Przykład XIV. 46,1 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, zawiesza się w 1000 częściach wagowych wody, zadaje roztworem fluorku chromowego w ilości, odpowiadającej 5,32 częściom wagowym Cr_2O_3 , i gotuje przez 3 godziny pod chłodnicą zwrotną. Nie wydzielając wytworzonego produktu pośredniego, zawierającego chrom, powstałą, w większej części nierozpuszczalną, masę chromową rozpuszcza się

w 80 częściach wagowych 30%-ego ługu sodowego i gotuje dalej przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do 50 — 60°C mieszaninę reakcyjną zakwasza się 10%-ym kwasem solnym i nieznacznią ilością kwasu mrówkowego do odczynu słabokwaśnego przy próbie na lakmus i ewentualnie po przesączeniu przezroczysty przesącz odparowuje w próżni do sucha.

Otrzymuje się związek chromowy, łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem czarnofioletowym, który ciągnie na wełnę z kąpeli, zakwaszonej kwasem organicznym, np. mrówkowym, i kwasem siarkowym, dając odcienie czarne o bardzo dobrej odporności.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania barwników azowych, zawierających chrom, z barwników o-oksyazowych, otrzymywanych przez sprzęganie dwuazowanych kwasów o-oksyaminonaftaleno-sulfonowych i naftolów, znamienny tem, że na wymienione barwniki o-oksyazowe działa się w znany sposób środkami, oddającymi chrom, w środowisku obojętnym lub kwaśnym; i chromowanie zakończy przy odczynie alkalicznym bez wydzielania produktu pośredniego, zawierającego chrom.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.

